

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 32 265 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 G 65/20

⑲ Aktenzeichen: 100 32 265.4
⑳ Anmeldetag: 3. 7. 2000
㉑ Offenlegungstag: 17. 1. 2002

DE 100 32 265 A 1

㉒ Anmelder:
BASF AG. 67063 Ludwigshafen, DE

㉓ Erfinder:
Sigwart, Christoph, Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Fischer, Rolf, Dr., 69121 Heidelberg, DE; Stein,
Frank, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Trägut,
Christian, Dr., 67167 Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉔ Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran
- ㉕ Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Copolymer aus der Gruppe der alpha, omega-Diole, Polytetrahydrofuran, eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder cyclischen Ethern, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserkonzentration während der Polymerisation 500 ppm nicht übersteigt.

DE 100 32 265 A 1

DE 100 32 265 A 1

2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren an einem sauren Katalysator durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers ausgewählt aus aliphatischen, omega-Diolen, Polytetrahydrofuran eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder cyclischen Ethern bei einer Wasserkonzentration von maximal 500 ppm.

[0002] Polytetrahydrofuran – im folgenden PTHF genannt – das auch als Polyoxybutylenglykol bekannt ist, wird in der Kunststoff- und Kunstfasindustrie als vielseitiges Zwischenprodukt verwendet und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren. Daneben ist es, wie auch einige seiner Derivate, in vielen Anwendungsfeldern ein wertvoller Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder beim Entfärben (Deinken) von Altpapier.

[0003] PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran – im folgenden kurz THF genannt – an geeigneten Katalysatoren hergestellt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien kann die Kettenlänge der Polymerketten gesteuert werden und so das mittlere Molekulargewicht auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge der Telogene. Solche Reagenzien werden Kettenabbruchreagenzien oder "Telogene" genannt. Durch die Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an einer oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

[0004] So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden, die anschließend durch Verseifung oder Umestern in PTHF umgewandelt werden müssen. Man bezeichnet diese Verfahren daher als zweistufige PTHF-Verfahren. Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern wirken auch in die wachsende Polymerisationskette des PTHFs ein, gebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Bezeichnung bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene mit zwei Hydroxygruppen wie die Diolen (Dialkohole). Dies können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere cyclische Ether wie 1,2-Alkylenoxide, zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren – im folgenden THF-Copolymeren genannt – und ermöglicht es auf dieser Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.

[0005] Großtechnisch werden ganz überwiegend zweistufige Verfahren durchgeführt, bei denen Tetrahydrofuran z. B. in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zu Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu Polytetrahydrofuran hydrolysiert wird. Weiterhin wird Tetrahydrofuran z. B. mit Acetanhydrid in Gegenwart von sauren Katalysatoren zu Polytetrahydrofuran-Diacetat polymerisiert und anschließend z. B. mit Methanol zu Polytetrahydrofuran umgeestert. Nachteilig an derartigen Verfahren ist, daß zweistufig gearbeitet werden muss und dass Nebenprodukte wie z. B. Flußsäure und Methylester anfallen.

[0006] Die einstufige Synthese von PTHF wird durch

THF-Polymerisation mit Wasser, 1,4-Butandiol oder niedermolekularem PTHF als Telogen an sauren Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatoren sind sowohl homogene im Reaktionssystem gelöste Systeme als auch heterogene, das heißt weitgehend ungelöste Systeme, bekannt.

[0007] EP-B-126 471 beschreibt wasserhaltige Heteropolymerisationen, wie beispielsweise Wolframatphosphorsäure zur einstufigen PTHF-Synthese mit Wasser als Telogen und EP-B-158 229 offenbart die gleichen Katalysatoren zur einstufigen PTHF-Synthese mit Diolen wie 1,4-Butandiol als homogene Katalysatoren. Unter den beschriebenen Reaktionssystemen bilden sich zwei flüssige Phasen aus, eine katalysatorhaltige Phase, in der sich neben THF die Hauptmenge der Heteropolysäure und des Wassers findet und eine organische Phase, die hauptsächlich THF, PTHF und Restmengen des Katalysators aufweist. Da die Abtrennung des homogenen Katalysators aufwendig ist, haben die heterogen katalysierten Verfahren zur einstufigen PTHF-Synthese so wie zur direkten Synthese von THF-Copolymeren an Bedeutung gewonnen.

[0008] Nach US-A 4 120 903 kann PTHF aus THF und Wasser mit Hilfe von supersauren Nafion®-Ionenaustauscherharzen hergestellt werden.

[0009] DE-A 44 33 606 beschreibt unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von PTHF, durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart eines der Telogene Wasser, 1,4-Butandiol, PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton oder Gemischen dieser Telogene, wobei der Katalysator ein Trägerkatalysator ist, der eine katalytisch aktive Menge einer sauerstoffhaltigen Wolfram- oder Molybdänverbindung oder erstoffhaltigen Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische dieser Verbindungen auf einem oxidischen Trägermaterial enthält und nach Aufbringung der Vorläuferverbindungen der sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindungen von 500°C bis 1000°C kalzinieren worden ist. Aus DE-A 196 49 803 ist es bekannt, die Aktivität der in der DE-A 44 33 606 beschriebenen Katalysatoren durch Promotoren zu steigern.

[0010] Nachteilig an den bekannten heterogen katalysierten Verfahren zur einstufigen Synthese von PTHF bzw. von THF-Copolymeren sind die relativ niedrigen Produktivitäten, die mit den heterogenen Katalysatoren, insbesondere bei der Herstellung von PTHF mit Molekulargewichten M_n von 650 bis 5000 erreicht werden.

[0011] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein einstufiges Verfahren zu finden, das es ermöglicht sowohl PTHF als auch THF-Copolymere bei hohen Katalysatorproduktivitäten und hoher Selektivität zu gewinnen.

[0012] Dementsprechend wurde ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren, homogenen oder heterogenen, bevorzugt heterogenen, Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens aus der Gruppe der alpha, omega Diolen, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder Comonomers aus der Gruppe der cyclischen Ether gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Wasserkonzentration während der Polymerisation 500 ppm nicht übersteigt.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren zur einstufigen Synthese von PTHF- und THF-Copolymeren zeichnet sich in vorteilhafter Weise durch hohe Katalysatorproduktivitäten und hohe Raum-Zeit-Ausbeuten aus. Die gewünschten Produkte können mit hoher Selektivität gewonnen werden.

[0014] Bei der diskontinuierlich durchgeführten THF-Polymerisation in Gegenwart von Diolen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde, insbesondere bei der Her-

DE 100 32 265 A 1

4

3

stellung von PTHF mit einem Molekulargewicht von 630 bis 5000, ein Anstieg des Wassergehaltes des Reaktionsgemisches während der Polymerisation beobachtet. Bei der Polymerisation kontinuierlich durchgeführten THF-Polymerisation zeigt sich der Effekt darin, daß der Wassergehalt im Polymerisationsaustag höher ist als im Zulauf (Feed). Eine mögliche Erklärung für die Bildung des "Reaktionswassers" stellt die Cyclisierung und/oder die Kondensation der im Polymerisationsgemisch vorhandenen Diöle dar. Erfundungsgemäß wurde erkannt, dass die Katalysatorproduktivität gesteigert werden kann, wenn der Wassergehalt im Reaktionsgemisch niedrig gehalten wird.

[0015] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden detailliert erläutert.

[0016] Erfindungsgemäß wird der Wassergehalt des Reaktionsgemisches von maximal 500 ppm, bevorzugt maximal 400 ppm, besonders bevorzugt maximal 300 ppm während der Polymerisation eingestellt, in dem die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines wasseraufnehmenden Materials durchgeführt wird und/oder Wasser destillativ aus dem Polymerisationsgemisch entfernt wird. Die Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch kann nach der Methode von Karl Fischer nach DIN 51 777 (März 1983) bestimmt werden. Unter wasseraufnehmenden Materialien werden im Reaktionsgemisch inerte Stoffe verstanden, die derart hydrophil sind, daß sie 2-50 Gew.-%, bevorzugt 5-25 Gew.-% ihres Eigengewichts an Wasser binden können.

[0017] Bevorzugt werden als wasseraufnehmende Materialien hydrophile Oxide wie beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Titanoxid, mikroporöse Alumosilikate oder Silicoalumophosphate und/oder Molekularsiebe eingesetzt. Bevorzugt werden Molekularsiebe eingesetzt, die eine A-, X- oder Y-Zeolith-Struktur aufweisen. Die A-Zeolithe besitzen üblicherweise in der Kalium-Form einen Porendurchmesser von ca. 3 Å (3 Angström), in der Natrium-Form einen Porendurchmesser von üblicherweise ca. 4 Å und in der Calcium-Form einen Porendurchmesser von üblicherweise ca. 5 Å. Zeolithe vom X- oder Y-Typ weisen üblicherweise einen Porendurchmesser von ca. 7 bis 8 Å auf. Bevorzugt werden als wasseraufnehmende Materialien Molekularsiebe mit Porendurchmessern von 3 Å bis 10 Å, besonders bevorzugt 3 Å bis 4 Å verwendet.

[0018] Geeignete Molekularsiebe können beispielsweise von den Firmen Grace, Worms, Zeolyst International, U.K. oder Degussa, Hanau, bezogen werden. Werden Oxide, mikroporöse Alumosilikate oder Silicoalumophosphate und/oder Molekularsiebe als wasseraufnehmende Materialien verwendet, so können diese Materialien beispielsweise durch Behandlung mit Inertgas, wie z. B. Stickstoff, bei Temperaturen von 80 bis 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C regeneriert werden. Es ist auch möglich das zu regenerierende Molekularsieb zunächst mit Lösungsmittel, bevorzugt mit THF, bei 40 bis 200°C, zu spülen.

[0019] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Wasserkonzentration in dem Reaktionsgemisch jedoch alternativ oder aber zusätzlich zur Verwendung von wasseraufnehmenden Materialien auch durch destillative Abtrennung des Wassers eingestellt werden. Die Entwässerung des Reaktionsgemisches erfolgt bei 50 bis 70°C, bevorzugt unter Reaktions Temperaturen der Polymerisation, und bei Normaldruck beziehungsweise leichtem Überdruck bzw. Vakuum, wobei ein Wasser/THF-Gemisch mit einem maximalen Wassergehalt von ca. 5% destillativ abgetrennt wird.

[0020] Als Polymerisationskatalysatoren können sowohl homogene als auch heterogene Säuren verwendet werden, die die ringöffnende Polymerisation von THF initiieren. Bevorzugt werden jedoch saure heterogene Katalysatoren verwendet, die Säurezentren der Säurestärke $H_0 < +2$ in einer

Konzentration von mindestens 0,005 mmol/g Katalysator, besonders bevorzugt einer Säurestärke $H_0 < +1,5$ in einer Konzentration von mindestens 0,01 mmol/g Katalysator, aufweisen.

[0021] Beispielsweise können als Polymerisationskatalysatoren in dem erfindungsgemäßen Verfahren sulfatdotiertes Zirkondioxid, gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe, alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere, Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine katalytisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen enthalten, verwendet werden, wobei Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine katalytisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen enthalten, bevorzugt sind.

[0022] Sulfatdotiertes Zirkondioxid, das für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist, kann beispielsweise nach dem in der US-A 5 149 862 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0023] Neben sulfatdotiertem Zirkondioxid können auch alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere als Polymerisationskatalysator verwendet werden. Bevorzugt sind perfluorhaltige alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere, die zum Beispiel unter der Bezeichnung Nation® von der Firma E. I. du Pont de Nemours and Company als Handelsprodukt vertrieben werden.

[0024] Geeignete Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die sauerstoffhaltige Molybdän- oder Wolframverbindungen oder Gemische solcher Verbindungen als katalytisch aktive Verbindungen enthalten und die weiterhin gewünschtenfalls zusätzlich mit Sulfat- oder Phosphatgruppen dotiert sein können, sind in der DE 44 33 606, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben. Diese Katalysatoren können wie in der DE 196 41 481 auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, mit einem Reduktionsmittel, bevorzugt, mit Wasserstoff, vorbehandelt werden.

[0025] Weiterhin sind die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 49 803, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschriebenen Trägerkatalysatoren geeignet, die als Aktivmasse eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten und die nach Aufbereitung der Vorläuferverbindungen der Aktivmasse auf den Trägermaterialvorläufer bei Temperaturen von 500 W bis 1000 W kalzinieren worden sind, die einen Promotor enthalten, welcher mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elements der 2., 3. einschließlich der Lanthaniden, 5., 6.; 7., 8. oder 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente umfaßt. Diese Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,01 bis 30 Gew.-% an Promotor, berechnet als Summe seiner Bestandteile in Form ihrer Elemente und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

[0026] Die aus der DE-A 44 33 606 und der DE 196 49 803 bekannten erfindungsgemäß anwendbaren Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-% der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns oder Wolframs oder der Gemische der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen dieser Metalle, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators und da die chemische Struktur der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns und/oder Wolframs bislang nicht genau bekannt ist, jeweils berechnet als MoO_3 bzw. WO_3 .

[0027] In der parallelen deutschen Anmeldung "Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran" mit gleichem Anmeldetag sind erfindungsgemäß anwend-

DE 100 32 265 A 1

8

7

der Comonomerengehalt bis zu 30 mol-%, bevorzugt 20 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, betragen kann. Es ist jedoch auch möglich dem Polymerisationsreaktor THF und das Telogen und/oder das Comonomer getrennt zuzuführen. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der THF-Copolymere steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der betreffenden THF-Copolymere. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF und THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton, bevorzugt von 1000 bis 3000 Dalton und insbesondere bevorzugt von 1000 bis 3000 Dalton hergestellt werden. Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt bei 25 bis 75°C, und besonders bevorzugt bei 40 bis 70°C durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation unkritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird.

[0041] Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet. Die Polymerisation kann auch in Gegenwart von Wasserstoff bei Wasserstoffdrücken von 10^4 bis 10^5 Pa durchgeführt werden.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird.

[0043] Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise werden die Reaktanden THF, alpha, omega-Diol und/oder der cyclische Ether der Katalysator und das wasseraufnehmende Material im allgemeinen in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor bei den angegebenen Temperaturen solange umgesetzt bis der gewünschte Umsatz des THF erreicht ist. Die Reaktionszeit kann in Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 Stunden betragen. Die wasseraufnehmenden Materialien werden in der Polymerisation im allgemeinen in einem Volumen-Verhältnis von 5 : 1 bis 0,05 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 0,1 : 1 und besonders bevorzugt von 1,5 : 1 bis 0,2 : 1, bezogen auf das Volumen des eingesetzten Katalysators, zugesetzt. Im Falle der diskontinuierlichen Betriebsweise wird der Reaktionsausstrag zur Aufarbeitung vom darin befindlichem Katalysator und wasseraufnehmendem Material zweckmäßigerweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren getrennt.

[0044] Bevorzugt wird jedoch die kontinuierliche Verfahrensweise angewandt, wobei der Katalysator und das wasseraufnehmende Material in geeigneten Reaktoren oder Reaktorordnungen, beispielsweise in Rohrreaktoren als Festbett angeordnet sind. Der Katalysator und das wasseraufnehmende Material können beispielsweise in einem oder mehreren Rohrreaktoren als separate Schüttungen oder gemischte Schüttungen angeordnet sein, wobei die Rohrreaktoren im geraden Durchgang oder mit Umlauf betrieben werden können. Bevorzugt werden jedoch Katalysator und wasseraufnehmendes Material in separaten Rohrreaktoren angeordnet, die bevorzugt mit Umlauf betrieben werden. In der bevorzugten Festbettfahrweise können sowohl der Polymerisationsreaktor als auch der Reaktor, der das wasseraufnehmende Material enthält, in Sumpffahrweise, d. h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d. h. das Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch die Reaktoren geführt, betrieben

werden.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform kann außerdem vorgegeben sein, daß zumindest zwei parallel geschaltete Reaktoren mit wasseraufnehmendem Material verwendet werden. In diesem Fall wird zunächst nur über den ersten dieser Reaktoren das Reaktionsgemisch gefahren, bis die Wasserkonzentration des Reaktionsgemischs nach Durchlaufen des Reaktors den Höchstwert der erfindungsgemäßen Wasserkonzentration erreicht. Nach Erreichen dieses Höchstwerts wird das Reaktionsgemisch dem zweiten Reaktor zugeführt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das wasseraufnehmende Material des ersten Reaktors regeneriert werden kann und das Verfahren mit dem zweiten Reaktor mit wasseraufnehmendem Material fortgesetzt wird. Dieser tritt insofern an die Stelle des ersten, bis auch bei ihm die erfindungsgemäße Wasserkonzentration im Ablauf erreicht wird, und/oder das Festbett aus wasseraufnehmendem Material des ersten Reaktors regeneriert oder ausgetauscht wurde.

[0046] Die wasseraufnehmenden Materialien werden bei der bevorzugten Festbettfahrweise im allgemeinen in einem Volumen-Verhältnis von 5 : 1 bis 0,05 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 0,1 : 1 und besonders bevorzugt von 1,5 : 1 bis 0,2 : 1, bezogen auf das Volumen des eingesetzten Katalysators, eingesetzt.

[0047] Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung 0,05 bis 0,8 kg THF/(l·h), bevorzugt 0,1 bis 0,6 kg THF/(l·h) und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 kg THF/(l·h), beträgt. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 100 : 1, bevorzugt kleiner 50 : 1 und besonders bevorzugt kleiner 40 : 1.

[0048] Die Konzentration des alpha, omega-Diols, Polytetrahydrofurans mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 700 Dalton oder von deren Gemisch in dem dem Polymerisationsreaktor zugeführten Eduktgemisch (Feed) liegt zwischen 0,02 bis 20 mol%, bevorzugt bei 0,05 bis 15 mol%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 mol%, bezogen auf das eingesetzte THF.

[0049] Aus dem erhaltenen Polymerisationsausstrag, der überwiegend aus PTHF und/oder THF-Copolymeren, niedermolekularem PTHF und/oder THF-Copolymeren, wasser, nichtumgesetztem Diol und/oder cyclischem Ether und THF besteht, können gewünschtenfalls in einer weiteren Aufarbeitungsstufe die enthaltenen suspendierten und/oder gelösten Katalysatoranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Filtration und/oder Adsorption an geeigneten Materialien abgetrennt werden.

[0050] Der vom Katalysator bzw. von Katalysator und wasseraufnehmendem Material befreite Polymerisationsausstrag wird im allgemeinen destillativ aufgearbeitet, wobei in einer ersten Stufe zweckmäßigerweise nicht umgesetztes THF abdestilliert wird. In einer zweiten Reinigungsstufe kann dann gewünschtenfalls niedermolekulares PTHF und/oder niedermolekulares Copolymer vom Polymerisat durch Destillation bei vermindertem Druck abgetrennt werden. Die durch Destillation abgetrennten THF-Fractionen sowie niedermolekulares Copolymer können in die Polymerisation zurückgeführt werden. Als Destillationsrückstand werden PTHF und/oder THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton erhalten.

[0051] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

DE 100 32 265 A 1

10

9

Beispiele

Herstellung der Katalysatoren

Katalysator 1: 20% WO₃-TiO₂

[0052] 6,027 kg TiO₂ · XH₂O (= 4,800 kg TiO₂), 1,284 kg Wolframsäure (= 1,200 kg WO₃) und 300 g Weinsäure wurden gemischt und zusammen mit 1,460 kg 25%-iger wässriger Ammoniaklösung 15 Minuten in einem Kollergang gekollert. Anschließend wurde die Masse zu 4,5-mm Strängen extrudiert, die 64 h lang bei 120°C getrocknet, 2 h bei 450°C an Luft und anschließend 3,75 h an Luft bei 690°C kalziniert wurden.

Katalysator 2: 20% WO₃-TiO₂

[0053] 6,023 kg TiO₂ · aq (= 4,800 kg TiO₂) wurde zusammen mit 2,567 kg 25%-iger wässriger Ammoniaklösung 5 min in einem Kollergang gekollert. Dann wurden 330 g Weinsäure in 220 g H₂O und 1,284 kg Wolframsäure (= 1,200 kg WO₃) zugegeben und nochmals 10 min gekollert. Anschließend wurde die Masse zu 1,7-mm Strängen extrudiert, die 16 h lang bei 120°C getrocknet, 2 h bei 400°C an Luft und 2 h an Luft bei 700°C kalziniert wurden.

Kontinuierliche THF-Polymerisation

[0054] Die Versuche zur Polymerisation von THF wurden in einer kontinuierlich betriebenen Umlaufapparatur mit einem mit Katalysator befüllten Festbettreaktor A und einem mit Molekularsieb befüllten Festbettreaktor B durchgeführt (Abb. 1). Als Telogene wurden 1,4-Butandiol und Polytetrahydrofuran eines mittleren Molekulargewichts von 250 (im folgenden PTHF 250) eingesetzt.

[0055] Das mittlere Molekulargewicht (M_n) des erhaltenen PTHF wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt und ist definiert durch die Gleichung

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i)$$

in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymerspezies i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspezies i bedeutet.

[0056] Die Dispersität D als Maß für die Molekulargewichtsverteilung der gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren wurde aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) und Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) nach der Gleichung

$$D = M_w / M_n$$

errechnet. M_w und M_n wurden mittels GPC bestimmt, wobei ein standardisiertes PTHF zur Eichung verwendet wurde. Aus den erhaltenen Chromatogrammen wurde das Zahlenmittel M_n nach der Gleichung

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i)$$

und das Gewichtsmittel M_w nach der Gleichung

$$M_w = (\sum (c_i \cdot M_i)) / \sum c_i$$

berechnet, in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymerspezies i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspezies i bedeutet.

Beispiel 1

Katalysator 1/PTHF 250/Molekularsieb 3 Å

[0057] Der 600 ml-Festbettreaktor A wurde unter Argon mit (620 g) 600 ml des 24 h bei 200°C/30 Pa getrockneten WO₃-TiO₂-Katalysators 1 und der 600 ml-Festbettreaktor B wurde mit 600 ml (490 g) Molekularsieb 3 Å befüllt. Die Polymerisationsapparatur wurde dann mit PTHF 250-haltigem THF (1 Gew.-% PTHF 250) gefüllt. Das Gemisch wurde 2 h bei 60°C im Kreis mittels einer Umlaufpumpe über die Festbettreaktoren A und B gepumpt (10 l/h). Anschließend wurde bei einer Katalysatorbelastung von 0,155 kg THF/(l · h) PTHF 250-haltiges THF (5,2 Gew.-% PTHF 250) kontinuierlich zugeführt. Nachdem sich der THF-Umsatz stabilisiert hatte wurde der während einer Laufzeit von 70 h anfallende Polymerisationsausttrag (6250 g) durch Abdestillieren des nichtumgesetzten THF unter vermindertem Druck und anschließende Kurzwegdestillation bei 200°C/30 Pa aufgearbeitet. Es wurden 640 g PTHF 2020 erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 9,8% und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 15 g PTHF/(l · h). Der Wassergehalt des Polymerisationsausttrags betrug 170 Gew.-ppm.

Vergleichsbeispiel 2

Katalysator 1/PTHF 250/ohne Molekularsieb

[0058] Der Vergleichsversuch wurde wie in Beispiel 1 beschrieben angefahren, jedoch war der Festbettreaktor B mit Glaskugeln anstelle von Molekularsieb gefüllt. Nachdem das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgemisch 2 h bei 60°C im Kreis über den Polymerisationsreaktor A und die Glaskugeln in Festbettreaktor B gepumpt worden war (10 l/h), wurde anschließend bei einer Katalysatorbelastung von 0,155 kg THF/(l · h) PTHF 250-haltiges THF (0,92 Gew.-% PTHF 250) kontinuierlich zugeführt. Nachdem sich der THF-Umsatz stabilisiert hatte wurde der während einer Laufzeit von 70 h anfallende Polymerisationsausttrag (6505 g) durch Abdestillieren des nichtumgesetzten THF unter vermindertem Druck und anschließende Kurzwegdestillation bei 200°C/30 Pa aufgearbeitet. Es wurden 521 g PTHF 2080 erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 8,0% und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 12 g PTHF/(l · h). Der Wassergehalt des Polymerisationsausttrags betrug 600 Gew.-ppm.

Beispiel 3

Katalysator 2/1,4-BDO/Molekularsieb 4 Å

[0059] Der 600 ml-Festbettreaktor A wurde unter Argon mit (712 g) 600 ml des 6 h bei 200°C im Wasserstoffstrom (40 l/h) behandelten WO₃-TiO₂-Katalysators 2 und der 600 ml-Festbettreaktor B wurde mit 400 ml (330 g) Molekularsieb 4 Å befüllt. Die Polymerisationsapparatur wurde dann mit 1,4-Butandiol-haltigem THF (0,8 Gew.-% Butandiol) gefüllt. Das Gemisch wurde 2 h bei 50°C im Kreis mittels einer Umlaufpumpe über die Festbettreaktoren A und B gepumpt (10 l/h) und anschließend bei einer Katalysatorbelastung von 0,152 kg THF/(l · h) 1,4-Butandiol-haltiges THF (0,8 Gew.-% 1,4-Butandiol) kontinuierlich zugeführt. Nachdem sich der THF-Umsatz stabilisiert hatte, wurde der während einer Laufzeit von 16 h anfallende Polymerisationsausttrag (1469 g) durch Abdestillieren des nichtumgesetzten THF unter vermindertem Druck und anschließende Kurzwegdestillation bei 150°C/30 Pa aufgearbeitet. Es wur-

DE 100 32 265 A 1

12

1:1

den 85 g PTHF 2070 erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 5,8% und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 8,6 g PTHF/(l · h). Der Wassergehalt des Polymerisationsauszugs betrug 210 Gew.-ppm.

Vergleichsbeispiel 4

WO₃/TiO₂/1,4-BDO/ohne Molekularsieb

[0060] Der in Beispiel 3 beschriebene Versuch wurde fortgesetzt, nachdem das Molekularsieb im Reaktor B durch Glaskugeln (400 ml) ersetzt wurde. Unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur (50°C), Umlaufmenge (10 l/h) und Katalysatorbelastung (0,15 kg THF/l Katalysator · h) wurden mit einer reduzierten 1,4 BDO-Konzentration im THF-Feed (0,34 Gew.-% 1,4-Butandiol) nach Stabilisierung des THF-Umsatzes 1470 g Polymerisationsauszug gesammelt, der durch Abdestillieren des nichtumgesetzten THF unter vermindertem Druck und anschließende Kurzwegdestillation bei 150°C/30 Pa aufgearbeitet wurde. Es wurden 71 g PTHF 2000 erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 4,8% und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 7,2 g PTHF/(l · h). Der Wassergehalt des Polymerisationsauszugs betrug 550 Gew.-ppm.

Patentansprüche

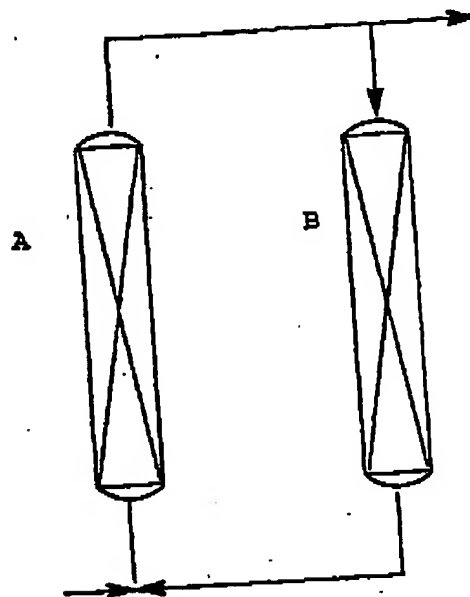
1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der Gruppe der aliphatischen, omega-Diole, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder cyclischen Ethern, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserkonzentration während der Polymerisation 500 ppm nicht übersteigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserkonzentration 300 ppm nicht übersteigt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart wasseraufnehmender Materialien durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasseraufnehmende Material Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, ein mikroporöses Alumo- oder Silicoalumophosphat und/oder ein Molekularsieb ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserkonzentration durch destillative Entfernung des Wassers aus dem Polymerisationsgemisch eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein heterogener Katalysator verwendet wird, der Säurezentren der Säurestärke $H_0 < +2$ in einer Konzentration von mindestens 0,005 mmol/g Katalysator aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das alpha, omega-Diol ausgewählt ist aus Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 2-Butin-1,4-diol und Neopentylglykol.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:
Int. Cl. 7:
Offenlegungstag:

Abb. 1: Kontinuierliche Polymerisationsapparatur



101 630/425

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.